

## SUMMARY

Radical anions formed by alkali metal reduction from hexamethyl- and hexethyl-radialene in 1,2-dimethoxyethane solution are found to be relatively stable at temperatures below  $-20^{\circ}\text{C}$ . The ESR.-spectra of the radical anions have been recorded and their hyperfine structures discussed.

Laboratorium für organische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **44**, 19 (1961).
- [2] H. HOPFF & A. GATL, unveröffentlichte Resultate.
- [3] E. WELTIN, F. GERSON, J. N. MURRELL & E. HEILBRONNER, *Helv.* **44**, 1400 (1961).
- [4] D. POOLEY & D. H. WHIFFEN, *Molecular Physics* **4**, 81 (1961).
- [5] M. C. TOWNSEND & S. I. WEISSMAN, *J. chem. Physics* **32**, 309 (1960).
- [6] J. R. BOLTON, *Molecular Physics* **6**, 219 (1963).
- [7] R. L. WARD, *J. chem. Physics* **32**, 1592 (1960); D. C. REITZ, F. DRAVNIKS & J. E. WERTZ, *ibid.* **33**, 1880 (1960); T. N. TOZER & L. D. TUCK, *ibid.* **38**, 3035 (1963); H. L. STRAUSS, T. J. KATZ & G. K. FRAENKEL, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2360 (1963).
- [8] M. KARPLUS & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).
- [9] N. M. ATHERTON, E. J. LAND & G. PORTER, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 818 (1963).
- [10] E. DE BOER & E. L. MACKOR, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1513 (1964).
- [11] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance», McGraw-Hill Book Co., New York 1959, Kap. 14.
- [12] F. GERSON, B. WEIDMANN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **47**, 1951 (1964).

## 215. Substances naturelles isolées de microorganismes

1re Communication, préliminaire

**Nouvelles ptéridines et nouvelles porphyrines  
obtenues à partir de *Pseudomonas roseus fluorescens* J. C. MARCHAL 1937  
par M. Viscontini, M. Pouteau-Thouvenot<sup>1</sup>), R. Bühler-Moor et M. Schroeder**

(21X 64)

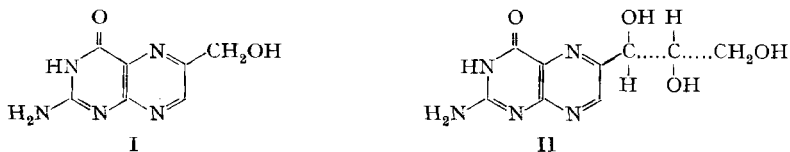
Dans cette communication nous décrivons très brièvement les premiers résultats d'un long travail effectué sur un bacille particulier: *Pseudomonas roseus fluorescens*, isolé et étudié en 1937 par le Professeur J. C. MARCHAL à Nancy [1]<sup>2</sup>). Ce bacille présente des propriétés biochimiques assez spéciales qui en font un instrument de choix pour la recherche de produits naturels d'accès généralement assez difficile. Dans ce mémoire que nous voulons succinct, nous ne nous étendrons pas sur ces considérations, nous réservant de le faire d'une manière détaillée au cours des prochaines publications qui paraîtront dans ce périodique.

<sup>1</sup>) Adresse actuelle: Institut de chimie des substances naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette, S. et O., France.

<sup>2</sup>) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1950.

Cultivé sur milieu synthétique approprié [1] [2], ce bacille nous a permis d'isoler, entre autres, deux ptérides, nouvelles comme substances naturelles, et une série de porphyrines dont l'une à base de zinc.

La première ptéride est l'hydroxyméthyl-8-ptéride (I). Caractérisée par son



spectre UV, son analyse élémentaire et son produit d'oxydation, elle est identique à l'hydroxyméthyl-8-ptéride synthétique déjà connue depuis plus de 15 ans [3] [4]. L'importance de cette ptéride réside dans le fait qu'elle a souvent été mentionnée comme un des produits intermédiaires de la biosynthèse de l'acide folique [4] [5]. Son existence en tant que produit naturel, aujourd'hui démontrée, renforce cette hypothèse qui peut être fructueuse et devrait donner lieu à des recherches nouvelles dans cette direction.

La seconde ptéride est la *L-threo*-trihydroxypropyl-8-ptéride (II). Elle a également été caractérisée par ses spectres UV., IR. et RMN., son analyse élémentaire, ses produits d'oxydation et son activité biologique dans le test *Crithidia*. Fortement dextrogyre,  $[\alpha]_D^{24} = +127^\circ \pm 10^\circ$  ( $c = 0,26$  dans HCl 0,1N), elle est identique au produit synthétique obtenu par REMBOLD lors de ses études sur la néoptéride [6].

Signalons que cette nouvelle ptéride représente le 3<sup>e</sup> isomère des 4 trihydroxypropyl-8-ptérides isomériques possibles, rencontré dans la nature.

Le premier isomère a été isolé par REMBOLD des nymphes d'abeilles et décrit sous le nom de néoptéride [7]; c'est la *D-érythro*-trihydroxypropyl-8-ptéride [6]. Le second isomère a été isolé au Japon de la peau du crapaud *Bufo vulgaris* et représente l'antipode de la néoptéride [8].

L'existence de ces trois isomères à l'état naturel rend peu aisée l'explication, encore à trouver, de la biogénèse des ptérides à chaînes propyliques polyhydroxylées en position 8.

La zincoporphyrine ne semble pas, à notre connaissance, avoir été déjà décrite dans la littérature<sup>3)</sup>. Il est fort probable que ce soit la première porphyrine renfermant du zinc isolée de la nature à l'état pur. La porphyrine même dont la structure, par manque de substance, n'a pas encore pu être élucidée, possède un caractère acide très prononcé. Traitée par le diazométhane la zincoporphyrine fournit un ester ou polyester méthylique, très facile à isoler à l'état cristallin. On obtient ainsi de beaux cristaux d'un rouge violacé rappelant la teinte des métalloporphyrines synthétiques de la série des étio-, des méso- et des coproporphyrines. En solution alcoolique ou acétonique on observe en lumière UV. une belle fluorescence orange, moins intense cependant que la fluorescence rouge vif des porphyrines libres. Le spectre d'absorption dans l'UV. et le visible ressemble à celui des Me<sup>II</sup>-porphyrines synthétiques, avec

<sup>3)</sup> J. E. FALK, dans son livre «Porphyrines and Metalloporphyrines», Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964, écrit à la page 165: «Coproporphyrine is often found in urine and in bacterial cultures as its Zn-chelate and occasionally as its Cu-chelate. (W. LOCKWOOD, personal communication)».

un maximum à 403  $m\mu$  et deux autres moins prononcés à 537 et 573  $m\mu$  (solution dans l'éther) dont voici les rapports des extinctions:  $E_{403}: E_{537} = 20$ ;  $E_{537}: E_{573} = 1$ .

Le zinc, dosé au spectrophotomètre à flamme, représente 7% de la substance cristallisée, ce qui correspond à un poids moléculaire de  $920 \pm 50$  environ pour l'ester méthylique et fait penser à un dérivé des coproporphyrines.

Nous proposons d'appeler monaptérine la *L-thréo*-trihydroxypropyl-8-ptérine (II) et usticaphyrine la zinco-porphyrine, que nous venons de décrire.

Nous tenons à remercier tout particulièrement les personnes suivantes qui nous ont aidés au cours de ces travaux délicats et sans lesquelles nous ne serions pas venus à bout de notre tâche: M. le Prof. J. C. MARCHAL, laboratoire de microbiologie de la Faculté de Pharmacie de l'Université de Nancy, qui a gracieusement mis à notre disposition la souche de *Pseudomonas* de sa collection et qui nous a initié à l'étude de ce bacille; M. le P.D. Dr H. REMBOLD, Max-Planck-Institut für Biochemie, München, qui nous a fourni 2 mg de néoptérine et 0,5 mg de ptérine II synthétique; Mme le Dr I. ZIEGLER, Botanisches Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt, qui a effectué pour nous les tests du facteur *Crithidia*; M. le Dr H. BRANDENBERGER et M. BADER, Gerichth.-medizinisches Institut der Universität Zürich, qui ont déterminé et dosé le zinc de l'usticaphyrine; M. H. FROHOFER, chef du laboratoire de microanalyse de notre institut, qui a effectué les micro-analyses.

Nous tenons à remercier également la GEIGY-JUBILÄUMSSTIFTUNG à Bâle, de la bourse de recherche attribuée à l'un d'entre nous (M. S.); la JUBILÄUMSSPENDE FÜR DIE UNIVERSITÄT ZÜRICH, de l'achat d'une balance de précision, et le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui a subventionné toutes nos recherches.

#### RÉSUMÉ

A partir d'un bouillon de culture synthétique de *Pseudomonas roseus fluorescens* J. C. MARCHAL 1937, nous avons isolé et caractérisé l'hydroxyméthyl-8-ptérine, la *L-thréo*-trihydroxypropyl-8-ptérine que nous appelons monaptérine, et une zinco-porphyrine que nous appelons usticaphyrine.

Institut de chimie organique de l'Université, Zurich

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. G. MARCHAL, Trav. Lab. Microb. Fac. Pharm. Nancy 1937, 90.
- [2] M. POUTEAU-THOUVENOT, Trav. Lab. Microb. Fac. Pharm. Nancy 1959, 3.
- [3] P. KARRER *et al.*, Helv. 30, 1031 (1947); C. WALLER *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 72, 4630 (1950).
- [4] M. VISCONTINI, R. GAVARD & J. MILLET, Ann. Inst. Pasteur 74, 113 (1948).
- [5] L. JAENICKE & D. CHAN, Angew. Chem. 72, 752 (1960); T. SHIOTA, M. DISRAELI & M. McCANN, J. biol. Chemistry 239, 2259 (1964).
- [6] H. REMBOLD & L. BUSCHMANN, Chem. Ber. 96, 1406 (1963).
- [7] H. REMBOLD & L. BUSCHMANN, Liebigs Ann. Chem. 662, 72 (1963).
- [8] T. GOTO, Jap. J. Zoolog. 14, 83, 91 (1963).